

© EPDOC / EPO

PN - DE10331393 A1 20050210
 TI - Process to operate automotive petrol engine exhaust system by cracking unburned hydrocarbon residues prior to NOx selective catalytic reduction
 AB - In a process to operate an automotive petrol engine with a selective catalytic reduction exhaust system, hydrocarbon (HC) residues in the exhaust gases are partially or wholly cracked and/or partially oxidized and converted into a more reactive form, prior to the NOx catalytic converter. - The process reduces emissions from both GDI and CNG motors and requires no introduction of additional fuel into the exhaust system. During the entire operating cycle the motor operates with a lambda value of one. The cracking process operates by selective formation of an HC fraction with 2-4 carbon atoms on a mineral catalyst that is a modified clay e.g. from the Smectite group.
 EC - F01N3/20D
 ICO - R01N3/20D3
 PA - OPEL ADAM AG [DE]
 IN - HUBIG STEFAN [DE]; MOENNIG RONNY [DE]; OSWALD HELMUT [DE]; ZIMA PETER [DE]
 CT - DE10142800 A1 []; DE4404617 A1 []
 AP - DE20031031393 20030711
 PR - DE20031031393 20030711
 DT - *

© VPI / DERIVENT

AN - 2005-144279 [16]
 TI - Process to operate automotive petrol engine exhaust system by cracking unburned hydrocarbon residues prior to NOx selective catalytic reduction
 AB - DE10331393 NOVELTY - In a process to operate an automotive petrol engine with a selective catalytic reduction exhaust system, hydrocarbon (HC) residues in the exhaust gases are partially or wholly cracked and/or partially oxidized and converted into a more reactive form, prior to the NOx catalytic converter.
 - DETAILED DESCRIPTION - The process reduces emissions from both GDI and CNG motors and requires no introduction of additional fuel into the exhaust system. During the entire operating cycle the motor operates with a lambda value of one. The cracking process operates by selective formation of an HC fraction with 2-4 carbon atoms on a mineral catalyst that is a modified clay e.g. from the Smectite group.
 - USE - Process for operated automotive petrol engine exhaust system.
 - ADVANTAGE - The process reduces both nitric oxide emissions and fuel consumption.
 - (Dwg.0/0)
 IW - PROCESS OPERATE AUTOMOTIVE GASOLINE ENGINE EXHAUST SYSTEM CRACK UNBURNED HYDROCARBON RESIDUE PRIOR SELECT CATALYST REDUCE
 PN - DE10331393 A1 20050210 DW200516 F01N3/08 006pp
 IC - F01N3/08
 MC - E10-D01B E10-J02C3 E11-G02 E11-Q02 E31-H01 H06-C03B J04-E01 N06-A N06-B N07-L01C1 N07-L02C
 - X22-A03J X22-A07
 DC - E19 E36 H06 J04 Q51 X22
 PA - (OPEL) OPEL AG ADAM
 IN - HUBIG S; MOENNIG R; OSWALD H; ZIMA P
 AP - DE20031031393 20030711
 PR - DE20031031393 20030711



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 31 393 A1 2005.02.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 31 393.1
(22) Anmeldetag: 11.07.2003
(43) Offenlegungstag: 10.02.2005

(51) Int Cl.7: F01N 3/08

(71) Anmelder:
Adam Opel AG, 65428 Rüsselsheim, DE

(72) Erfinder:
Hubig, Stefan, 66646 Marpingen, DE; Mönnig,
Ronny, 65183 Wiesbaden, DE; Oswald, Helmut,
55234 Albig, DE; Zima, Peter, Dr., 55130 Mainz, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 101 42 800 A1
DE 44 04 617 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Katalysator zur Reduzierung der Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren**

(57) Zusammenfassung: Ein kraftstoffsparendes Verfahren zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren nutzt die Reaktion von aktiven HC-Verbindungen mit NO_x, indem die Kohlenwasserstoffe im Abgas vor dem Umsatz der Stickoxide in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken in eine aktivere Form überführt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Verminderung von bei Verbrennungsmotoren entstehenden Primärschadstoffen. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Reduzierung der Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren und ein Katalysatordesign zur Durchführung des Verfahrens.

Stand der Technik

[0002] Zur Verringerung des NO_x -Gehaltes im Abgas einer mit Luftüberschuß betriebenen Brennkraftmaschine ist das sogenannte Selective-Catalytic-Reduction-Verfahren (SCR-Verfahren) bekannt. Bei diesem Verfahren wird an einer Stelle stromaufwärts eines Katalysators dem Abgas ein selektiv wirkendes Reduktionsmittel, zumeist durch Einspritzen, zugeführt, durch das in einer chemischen Reaktion das im Abgas enthaltene NO_x in dem SCR-Katalysator zu ökoneutralen Komponenten (N_2 , O_2 , H_2O) umgesetzt werden kann. Das bekannte Verfahren wird zumeist bei Dieselmotoren angewandt, wobei häufig wässrige Harnstofflösungen oder Harnstoff in pulverisierbarer Granalien-Form Verwendung finden.

[0003] Nachteilig ist, dass diese Reduktionsmittel zusätzlich on-board mitgeführt und gegebenenfalls aufbereitet werden müssen und oftmals hohe Anforderungen an die Meß- und Kontrollsysteme hinsichtlich der Komplexität und Funktionsbereitschaft unter korrodierenden Bedingungen stellen.

[0004] Aus diesem Grund hat sich die „active continuous reduction with hydrocarbons“ (HC-de NO_x) zur Minderung von NO_x -Emissionen in Fahrzeugen etabliert. Die mit den bekannten Katalysatoren und Verfahren erzielten Umsatzraten liegen jedoch deutlich unter 50% NO_x -Effizienz. Nachteilig an diesem Verfahren ist die notwendige Bereitstellung oxidierbarer Abgasbestandteile (HC, CO) im Magerbetrieb. Hierbei kommen hauptsächlich zwei Verfahren zum Einsatz: Kraftstoffeindüsung vor dem Katalysator und kontrollierte Zündaussetzer zur Anreicherung des Abgasstromes mit reduzierenden Komponenten. DI-Benzinmotoren gestatten Doppeleinspritzungen als Möglichkeit zur HC-Anreicherung. Dieselmotoren gestatten auch eine nach spät verstellte Nacheinspritzung im Auslasstakt der Verbrennung, die hier mit Kraftstoffmeherverbrauch behaftet sind.

[0005] Wichtig ist dabei, die gemäß dem NO_x -Kennfeld berechnete Kraftstoffmenge zur Stickoxid-Reduzierung gleichmäßig vor dem SCR-Katalysator in den Abgasstrang einzudüsen. Jedoch gestaltet sich die Reduktionsmitteldosierung in sehr kleinen Flüssigkeitsmengen äußerst anspruchsvoll, da einerseits maximale NO_x -Umsätze gewünscht werden, aber andererseits ein Durchbruch von nicht umgesetztem

Reduktionsmittel unbedingt zu vermeiden ist. Problematisch ist der bei Überdosierung, insbesondere im unteren Teillastbetrieb und bei niedriger Abgastemperatur des Fahrzeuges entstehende HC-Schlupf. Dieser resultiert wesentlich aus der zu geringen Wirksamkeit von Kraftstoff als Reduktionsmittel.

[0006] Aus dem vorstehend Ausgeführten ergibt sich zwangsläufig die Forderung, so wenig Kraftstoff wie möglich einsetzen zu müssen, um das Abgas mit oxidierbaren Komponenten anzureichern, zumal außerdem die Forderung nach einem minimalen durch das Verfahren bedingten Kraftstoffmeherverbrauch besteht. Im Rahmen immer weiter verschärfter Gesetzgebung werden die Schadstoffgrenzwerte zudem dramatisch abgesenkt. Schließlich verlangt auch die Einhaltung von CO_2 -Emissionsgrenzen einen minimalen Reduktionsmittelverbrauch. Trotzdem ist der unmittelbare Einsatz von Kraftstoff zur NO_x -Reduktion systembedingt gegenüber alternativen Technologien aus Kostengründen und Gründen der Komplexität favorisiert, so dass ein Bedarf besteht, hochwirksame Varianten des SCR-Verfahrens auch für nicht-dieselgetriebene Fahrzeuge nutzen zu können.

Aufgabenstellung

[0007] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren sowie einen dafür geeigneten Katalysator zur Reduzierung der Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren bereitzustellen, mit dem sowohl die Stickoxidemissionen als auch der Kraftstoffverbrauch gesenkt werden können.

[0008] Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, dass die Kohlenwasserstoffe im Abgas vor dem Umsatz der Stickoxide in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken in eine aktivere Form überführt werden.

[0009] Die höhere Aktivität der mindestens anteilsweise gecrackten HC-Komponenten sowie partiell-oxidierten im Abgas führt zu deutlich höheren NO_x -Umsatzraten bei gleichzeitig verringertem HC-Gehalt im Abgasstrom. Diese Vorteile können für alle Motorentypen realisiert werden, wobei bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, dass die Emissionen von GDI- oder CNG-Motoren reduziert werden.

[0010] Ein weiterer bevorzugter Motor, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist der erdgasbetriebene CNG-Motor (Compressed Natural Gas). Der Erdgasmotor ist grundsätzlich mit einem Ottomotor vergleichbar. Beim CNG-Motor gelangt das komprimierte Gas über einen Druckregler, der den Gasdruck reduziert, vom

Gastank zu den Einblasventilen im Ansaugrohr. Die Gaszufuhr wird dabei elektronisch in Abhängigkeit von Last, Drehzahl, Temperatur und Lambda-Signal gesteuert. Beim Ausschalten der Zündung wird die Gaszufuhr durch ein Absperrventil unterbrochen.

[0011] Derzeit sind zwei verschiedene Konzepte für Erdgasmotoren auf dem Markt: der stöchiometrisch betriebene Motor mit geregelter Katalysator und gegebenenfalls Aufladung und Abgasrückführung sowie der Magermotor mit Aufladung und Oxidationskatalysator. Die stöchiometrische Verbrennung ($\lambda = 1$) läuft bei hohen Temperaturen ab, wodurch die Bildung von Stickstoffoxiden gefördert wird. Durch einen Drei-Wege-Katalysator können diese jedoch wieder reduziert werden. Dieses Konzept zeichnet sich besonders durch niedrige Emissionswerte (nach dem Katalysator) aus. Weitere typische Merkmale sind der relativ niedrige Wirkungsgrad (34–36%), hohe Abgastemperaturen, beschränkte Aufladefähigkeit und hohe thermische Bauteilbeanspruchung. Beim Magerkonzept wird der Luftanteil im Gemisch erhöht, wodurch sich niedrigere Verbrennungstemperaturen und damit niedrigere NO_x -Rohemissionen ergeben. Bislang war jedoch nachteilig, dass im Mager-Betrieb der Einsatz eines 3-Wege-Katalysators nicht möglich ist und damit die realen NO_x -Emissionen (nach dem unregulierten Oxidationskatalysator) höher sind. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können diese Nachteile vermieden werden, wodurch sich die Vorteile des CNG-Motors im Magerbetrieb (gute Aufladefähigkeit, günstige Wirkungsgrade von 37–41%) umweltschonend nutzen lassen.

[0012] Im Unterschied zu herkömmlichen HC-de- NO_x -Verfahren kann erfindungsgemäß auf die zusätzliche Eindüsung von Kraftstoff oder Maßnahmen zur HC-Anreicherung der Abgase verzichtet werden. Bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass kein zusätzlicher Kraftstoff zu den Verbrennungsabgasen zugegeben wird.

[0013] Dies ist deshalb möglich, weil bei mager betriebenen und fremdgezündeten Brennkraftmaschinen das Verhältnis zwischen HC und NO_x im Roh-Abgas in der Regel für den Reduktionsschritt ausreicht, zumal durch das erfindungsgemäße Verfahren die Aktivität der HC-Komponenten erhöht wird.

[0014] Zur Verbrennung der Kraftstoffe ist ein Gemisch aus Luft und Kraftstoff erforderlich. Luft ist ein Gasgemisch, das zu 21 Vol.-% aus Sauerstoff besteht. Die weiteren Bestandteile sind überwiegend Stickstoff sowie geringe Mengen von Edelgasen. Eine vollständige Verbrennung von 1 kg Kraftstoff erfordert etwa 14,5 kg Luft. Wird dem Motor exakt die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Luftmenge zugeführt, spricht man von stöchiometrischem Gemisch. Das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Luftmenge und dem theoretischen Luftbe-

darf zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs wird durch das Luftverhältnis λ beschrieben, das der Quotient aus zugeführter Luftmenge und theoretischem Luftbedarf ist.

[0015] Bei stöchiometrischem Gemisch beträgt das Luftverhältnis $\lambda = 1$. Bei Luftüberschuß ($\lambda > 1$) spricht man von magerem Luftverhältnis, bei Luftmangel ($\lambda < 1$) von fettem Luftverhältnis. Bei einem homogenen Gemisch ist die Zündfähigkeit nur gewährleistet, wenn das Luftverhältnis etwa zwischen $\lambda = 0,5$ und $\lambda = 1,4$ vorzugsweise bei $\lambda = 1,2$ liegt.

[0016] Durch die stöchiometrische oder magere Betriebsweise werden die Schadstoffemissionen und der Kraftstoffverbrauch weiter gesenkt. Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, den Motor bei Luftüberschuß, d.h. bei $\lambda > 1$, zu betreiben. Hierbei können durchaus Werte von $\lambda > 2$ eingestellt werden, besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen der Motor im kompletten Lastbereich bei λ -Werten zwischen $1,0 > \lambda > 3$, insbesondere zwischen 1,01 und 1,40, betrieben wird.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft auch bei stöchiometrischer Verbrennung betrieben werden. Daher sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen der Motor im kompletten Lastbereich bei $\lambda = 1$ betrieben wird, ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0018] Durch das erfindungsgemäße katalytische Aufspalten der Kohlenwasserstoffketten sowie einer beginnenden „O-Insertion“ (partielle Oxidation) wird die Wirksamkeit der im Abgas enthaltenen HC-Verbindungen zur NO_x -Reduktion deutlich erhöht. Vorzugsweise wird nach einem weiteren Merkmal der Erfindung das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2–4 Kohlenstoffatomen durchgeführt.

[0019] Beim katalytischen Cracken entstehen Alkan-/Alkengemische, die in geringen Mengen auch Cycloalkane enthalten können. Im erfindungsgemäßen Verfahren fallen vorzugsweise Ethen/Ethan-, Propen/Propan- und Buten/Butan-Mischungen an. Die ungesättigten Verbindungen in den Crackprodukten tragen dabei ebenfalls zur höheren Reaktivität bei der NO_x -Reduktion bei. Besonders aktiv und daher als Produkt des katalytischen Crackens besonders bevorzugt sind C_3 -Kohlenwasserstoffe, wobei unter diesen Propen/Propan bevorzugt sind und hierunter das Propen noch weiter bevorzugt ist. Dieses ist weiterhin ein geeignetes Molekül, um partiell oxidierte Verbindungen, wie Aldehyde zu bilden.

[0020] Als Katalysatoren, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, kommen beispielsweise solche auf natürlicher Basis (mineralische Katalysatoren) in Frage. Bevorzugte Katalysa-

toren sind dabei modifizierte Tonminerale, insbesondere modifizierte Tonminerale aus der Smectitgruppe. Unter diesen Mineralen ist der Montmorillonit, der Hauptbestandteil des Bentonits, der bedeutendste Vertreter.

[0021] Als Bentonite bezeichnet man tonhaltige Gesteine, die durch die Verwitterung vulkanischer Asche entstanden sind. Die Eigenschaften der Bentonite werden durch das Tonmineral Montmorillonit bestimmt. Montmorillonit ist ein Aluminiumhydrosilikat, das zur Gruppe der Phyllosilikate gehört. Montmorillonit ist der Hauptvertreter in der Gruppe der Dreischichtsilikate, die auch als Smectite bezeichnet werden. In der Praxis werden Bentonit, Smectit und Montmorillonit als Synonyme für quellfähige Mehrschichtsilikate gebraucht. Bentonit kann desweiteren Begleitmineralien wie Quarz, Feldspat, Glimmer enthalten. Bei Dreischichtmineralen besteht die Elementarschicht aus zwei äußeren Tetraederschichten und einer inneren Oktaederschicht. Zu dieser Gruppe gehört der quellfähige sowie pillar-fähige Montmorillonit bzw. Bentonit.

[0022] Ein Montmorillonitkristall ist aus etwa 15 bis 20 Elementarschichten aufgebaut. Zwischen diesen Schichten befinden sich neben dem Kristallwasser austauschfähige Kationen, die die negativen Überschussladungen des Gitters kompensieren. Diese sind lose an das Gitter gebunden und können durch andere Kationen oder aber auch durch positiv geladene organische Moleküle ersetzt werden. Bentonite bzw. Montmorillonite haben eine besondere Fähigkeit zum Ionenaustausch und zur Anlagerung von positiv geladenen Teilchen. Die spezifische Oberfläche von Montmorillonit kann im gepillarten Zustand bis zu 800 m²/g betragen.

[0023] Man unterscheidet zwischen folgenden Bentoniten: Calciumbentonit, bei dem die Smectit-Gruppe fast ausschließlich mit Ca²⁺ oder Mg²⁺-Ionen in den Zwischenschichten belegt ist; Natriumbentonit (natürlicher Bentonit), bei dem die Smectit-Gruppe überwiegend mit Na²⁺-Ionen in den Zwischenschichten belegt ist, es können aber auch zusätzlich Ca²⁺ oder Mg²⁺, NH₄⁺-Ionen in verschiedenen Mengen vorhanden sein; Aktivbentonit, der ursprünglich ein Calciumbentonit ist, bei dem die originale Kationenbelegung der Zwischenschichten mittels alkalischer Aktivierung durch Na⁺-Ionen ausgetauscht werden; säureaktivierter Bentonit, bei dem die Smectitgruppe in einem speziellen Verfahren in Verbindung mit Säuren teilweise aufgelöst wird, wobei große Oberflächen geschaffen werden; Organobentonit, bei denen die Kationen der Zwischenschichten gegen polare, organische Moleküle (quaternäre Ammoniumverbindungen) ausgetauscht werden. Durch diese Hydrophobierung kann der Bentonit in polaren Flüssigkeiten quellen.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren bevorzugt, bei denen das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2–4 Kohlenstoffatomen an mineralischen Katalysatoren, vorzugsweise an modifizierten Tonmineralen, besonders bevorzugt an modifizierten gepillarten Tonmineralen aus der Smectitgruppe, durchgeführt wird.

[0025] Alternativ können auch acide Zeolithe bzw. Silicate (Festkörpersäuren) als Katalysator eingesetzt werden, diese sind gegenüber den modifizierten Tonmineralen im erfindungsgemäßen Verfahren allerdings weniger bevorzugt bzw. haben weitere katalytische Funktionen. Die katalytisch besonders aktiven Zeolithe besitzen eine MFI-Struktur, wobei ZSM-Zeolithe wie ZSM-5 besonders bevorzugt werden. Diese weisen die allgemeine Summenformel $[Na_n(H_2O)_{16}] [Al_nSi_{96-n}O_{192}]$ -MFI, $n < 27$ auf. Die die katalytische Aktivität erhöhende Modifizierung kann einerseits darin bestehen, die Natriumionen ganz oder teilweise gegen H⁺ auszutauschen, um auf diese Weise acide Zeolithe zu erhalten, andererseits können die Zeolithe auch durch Metallbeladung modifiziert werden. Unter den Zeolithen, die als Katalysator verwendet werden können, sind besonders acide, metall-modifizierte (Cu, Fe) Zeolithe bevorzugt, da auf die Verwendung teurer und toxischer Edelmetalle verzichtet werden kann.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren bevorzugt, bei denen das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2–4 Kohlenstoffatomen an aciden, metallfreien Zeolithkatalysatoren (Festkörpersäuren) durchgeführt wird. Dotierungen im ppm- oder ppb-Bereich fördern hierbei die Bildung partiell-oxidierter Species, wie Aldehyde.

[0027] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die HC-Fraktion in einer ersten Stufe über eine crackende Beschichtung und danach in einer zweiten Stufe über eine deNO_x-aktive Beschichtung geführt wird. Beide Stufen lassen sich auch an einem Katalysator darstellen, wobei weiter bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, dass die beiden Stufen an einem Katalysator, wie Mehrbricksysteme oder Zonenbeschichtung, dargestellt werden. Erfindungsgemäß können als Basis sowohl der crackenden Beschichtung als auch der deNO_x-aktiven Beschichtung modifizierte Tonminerale oder Zeolithe oder mesoporöse und/oder gepillarte Alumosilikate eingesetzt werden. Diese Materialien bieten den Vorteil geringer Kosten bei gleichzeitiger Umweltfreundlichkeit. Auf den Einsatz teurer und toxischer Edelmetalle im SCR-Verfahren der genannten Gattung kann somit vollkommen verzichtet werden.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden

Erfindung ist ein Katalysator zur Durchführung des erfindungsgemäßen Abgasreinigungsverfahrens. Ein solcher Katalysator weist mindestens eine Komponente auf, welche in der Lage ist, in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess die im Abgas enthaltenen HC-Komponenten wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken in eine aktivere Form zu überführen. Zweckmäßigerweise werden sowohl das Cracken als auch die SCR-Reaktion innerhalb eines Bauteils durchgeführt.

[0029] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren zur Durchführung des Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass als Basis sowohl der crackenden Beschichtung als auch der deNO_x-aktiven Beschichtung Zeolithe oder mesoporöse und/oder gepillarte Aluminosilikate vorgesehen sind.

[0030] Alternativ hierzu können die vorstehend beschriebenen katalytisch aktiven Verbindungen zum Cracken der Kohlenwasserstoffe, insbesondere die mineralischen Träger, vorzugsweise modifizierte Tonminerale, besonders bevorzugt modifizierte Tonminerale aus der Smectitgruppe, als Basis für den Katalysator dienen.

[0031] Es kann auch ein Katalysatordesign mit einem hochzelligen Substrat Verwendung finden, wobei die Beschichtungsarten für das Cracken und die HC-deNO_x in einer bestimmten Anordnung entlang des Trägers aufgebracht sind. Besonders geeignet ist ein Katalysatordesign in Zonentechnik, bei dem am Katalysatoreintritt mehr crackende als deNO_x-aktive Beschichtung und zum Katalysatoraustritt hin lokal mehr deNO_x-aktive Beschichtung aufgebracht ist. Zur Katalysatorverteilung auf dem Träger werden prinzipiell aber keine Einschränkungen gemacht (getrennte Zonen, Mehrbricksystem oder Zonenverlauf). Werden die katalytisch aktiven Verbindungen zum Cracken der Kohlenwasserstoffe, insbesondere die mineralischen Träger, vorzugsweise modifizierte Tonminerale, besonders bevorzugt modifizierte Tonminerale aus der Smectitgruppe, als Basis für den Katalysator benutzt, kann ein solcher Zonenverlauf dadurch realisiert werden, dass lediglich eine Beschichtung für die HC-deNO_x auf den Träger aufgebracht wird.

[0032] Der Erfindung gelingt es durch ein geeignetes Katalysatordesign, die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe in einem vorgelagerten Prozess für die SCR-Reaktion zu aktivieren, um damit eine sichere Reduktion der Stickoxide bei geringstem Verbrauch zu gewährleisten. Zusätzlich kann auf edelmetallhaltige Beschichtungen vollkommen verzichtet werden, da auch ein (Pt-haltiger) Oxidationskatalysator gegen HC- und NH₃-Schlupf entfallen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kohlenwasserstoffe im Abgas vor dem Umsatz der Stickoxide in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken und/oder partielle Oxidation in eine aktivere Form überführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionen von GDI- oder CNG-Motoren reduziert werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass kein zusätzlicher Kraftstoff zu den Verbrennungsabgasen zugegeben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Motor im kompletten Lastbereich bei λ -Werten zwischen $1,0 > \lambda > 3$ betrieben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Motor im kompletten Lastbereich bei $\lambda = 1$ betrieben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2–4 Kohlenstoffatomen an mineralischen Katalysatoren, vorzugsweise an modifizierten Tonmineralen, besonders bevorzugt an modifizierten Tonmineralen aus der Smectitgruppe, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2–4 Kohlenstoffatomen an aciden, metallfreien Zeolithkatalysatoren (Festkörpersäuren) durchgeführt wird, wobei ggf. eine Dotierung die Bildung partiell-oxidierter Kohlenwasserstoffe, wie Aldehyde, unterstützt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die HC-Fraktion in einer ersten Stufe über eine crackende Beschichtung und danach in einer zweiten Stufe über eine deNO_x-aktive Beschichtung geführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Stufen an einem Katalysator, wie Mehrbricksysteme oder Zonenbeschichtung, dargestellt werden.

10. Katalysator zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Basis sowohl der crackenden Be-

schichtung als auch der deNO_x-aktiven Beschichtung Zeolithe oder mesoporöse und/oder gepillarte Aluminosilikate vorgesehen sind.

11. Katalysator nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch ein Katalysatordesign mit einem hochzelligen Substrat, wobei die Beschichtungsarten für das Cracken und die HC-deNO_x in einer bestimmten Anordnung entlang des Trägers aufgebracht sind.

12. Katalysator nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch ein Katalysatordesign in Zonentechnik, wobei am Katalysatoreintritt mehr crackende als deNO_x-aktive Beschichtung und zum Katalysatoraustritt hin lokal mehr deNO_x-aktive Beschichtung aufgebracht ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen